

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73771

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/00	P D S			
163/00	P K E			
	P K S			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-217187

(22) 出願日 平成6年(1994)9月12日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 斎藤 誠一

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 高近 幸三郎

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 大川 和夫

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 光硬化性ハードコート組成物およびその塗布物品

(57) 【要約】

【目的】 従来のハイブリッド型光硬化性樹脂の問題点を解決し、ハードコート用樹脂として好適な物性を有する組成物を提供する。

【構成】 必須の構成として、

(A) 成分：1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有する1種または2種以上のラジカル重合性化合物

(B) 成分：1分子内にエポキシ基を1～5個含有する1種または2種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

(D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A)成分と(B)成分との重量比が95/5～60/40である光硬化性ハードコート組成物、及びその組成物を塗工処理した物品。

1

2

【特許請求の範囲】

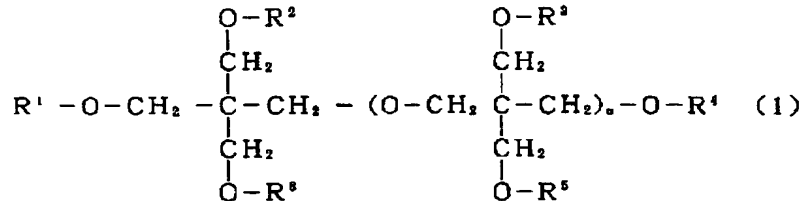
【請求項 1】 必須の構成として、

(A) 成分：1 分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を 3 個以上含有する 1 種または 2 種以上のラジカル重合性化合物

(B) 成分：1 分子内にエポキシ基を 1～5 個含有する 1 種または 2 種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

*



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、水素原子、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^7$ (但し、 R^7 は炭素数 1～20 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基)、 $-(\text{CO}-(\text{CH}_2)_k-)$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (但し、 k, m は 1～5 の整数)、から選択される基で、少なくとも 3 個は $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 n は 0～5 の整数である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は※20

* (D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A) 成分と (B) 成分との重量比が 95/5～60/40 である光硬化性ハードコート組成物。

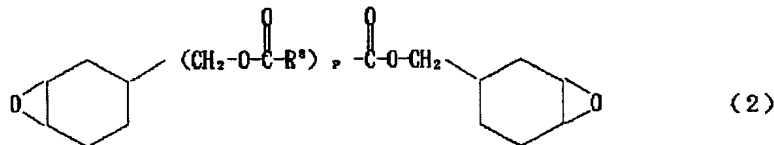
【請求項 2】 (A) 成分のうち、50 重量%以上が下記一般式 (1)

【化 1】

※同一でも異なってもよく、 n が 2 以上の場合、 R^3 、 R^5 は各々独立で、同一でも異なってもよい。〕で表される 1 種または 2 種以上の化合物であって、

(B) 成分のうち、50 重量%以上が下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 p は 0 または 1 の整数、 R^8 は炭素数 1～15 の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪族基である。) で表される 1 種または 2 種以上の化合物である請求項 1 記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項 3】 (A) 成分と (B) 成分の合計量 100 重量部に対して、(C) 成分である感光性カチオン重合開始剤を 0.1～10 重量部、(D) 成分である感光性ラジカル重合開始剤を 0.5～20 重量部を含有する請求項 2 記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項 4】 (A) 成分の単独硬化物の表面硬度が鉛筆硬度で 4H 以上であり、かつ、重合反応による体積収縮が 5% 以上で、(B) 成分の単独硬化物の表面硬度が 4H 未満であり、かつ、重合反応による体積収縮が 5% 未満である請求項 3 記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の光硬化性ハードコート組成物を塗工処理した物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光硬化性ハードコート組成物およびそれを塗工処理した物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック材料は、軽量で耐衝撃性に優れていることから、自動車・家電・パソコン等に広範囲に使用されているが、プラスチック材料は表面が柔ら

かく、傷が付きやすいという欠点がある。従来からプラスチックの表面硬度を改良する試みがされており、例えば、特開平 5-230397 号公報、特開平 5-255619 号公報、特開平 5-271579 号公報、特開平 5-271578 号公報、特開平 6-73305 号公報、特開平 5-12716 号公報、特開平 4-261418 号公報、特開平 4-318087 号公報、特開平 5-39343 号公報等に記載の、紫外線硬化型アクリレート系ハードコート塗料で表面被覆する方法が挙げられる。しかしながら、これらの紫外線硬化型アクリレート系ハードコート塗料は、表面硬度は高いものの、酸素による硬化阻害、臭気強い、密着性が悪い、硬化収縮が大きい等の欠点がある。

【0003】 一方、エポキシ樹脂等を芳香族スルホニウム塩等の存在下で紫外線硬化する、カチオン重合型紫外線硬化性樹脂組成物が知られている。このようなカチオン重合型紫外線硬化性樹脂組成物は、硬化収縮が小さい、酸素による硬化阻害が無い、臭気が少ない、密着性が良い、皮膚刺激性が小さい、保存安定性が良い等の利点を持つことから、アクリレート系光硬化性樹脂組成物と混合する検討が行われている。このような、カチオン重合型光硬化性樹脂とアクリレート系光硬化性樹脂を混合した、いわゆるハイブリッド型光硬化性樹脂組成物の例としては、特開昭 62-235318 号公報、特開昭 61-192724 号公報、特開平 2-289611 号公報、特開平 2-70774 号公報、特開昭 62-129365 号公報、特開平 2-20508 号

公報、特開昭64-70516号公報、特開昭58-111863号公報、特開平4-261489号公報、特開昭64-20217号公報、特開平2-28261号公報、USP5086086号公報、USP4849320号公報、特公昭63-32809号公報、特公平3-26682号公報、特公昭63-54299号公報、特公平2-2897号公報が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のハイブリッド型光硬化性樹脂組成物では、エポキシ樹脂とアクリル樹脂との混合比を変化させると混合比に伴って連続的にその特性が変化し、両方の利点を併せ持った組成物を得る事は困難であり、特にハードコート用樹脂としては十分な物性をもつ組成物が見い出せていなかった。

【0005】つまり、ハイブリッド型光硬化性樹脂組成物の中で、100μmのプラスチックフィルムに5μmに塗工処理した場合、表面硬度が鉛筆硬度で4H（以下、本明細書では、表面硬度を鉛筆硬度で表す。）以上かつカール度が30%以下であり、塗布膜厚3μmの硬化速度が塗布膜厚10μmの硬化速度の1/2以上であり、10μm～50μm厚に塗工処理した場合に塗膜の割れが生じない光硬化性ハードコート組成物は見い出せなかった。

【0006】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、上記のような従来のハイブリッド型光硬化性樹脂の問題点を解決し、ハードコート用樹脂として好適な物性を有する組成物を見いだすべく鋭意検討した結果、本発明に到達するに至った。

【0007】本発明は、特定のアクリル樹脂とエポキシ樹脂とを選択しかつ特定の配合割合で混合した時のみ、上記問題点を解決できる事を見いだしたものである。

【0008】すなわち、本発明は、必須の構成として、

(A) 成分：1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有する1種または2種以上のラジカル重合性化合物

(B) 成分：1分子内にエポキシ基を1～5個含有する1種または2種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

(D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A)成分と(B)成分との重量比が95/5～60/40である光硬化性ハードコート組成物、及びその組成物を塗工処理した物品に関する。

【0009】本発明の1分子中にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有するラジカル重合性化合物(A)とは、感光性ラジカル重合開始剤の存在下、活性エネルギー線の照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性化合物であり、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物であって、その分子構造中にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上

有するものである。これらの化合物を、1種または2種以上併用してもよい。ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合が2個以下の化合物では、樹脂強度、硬化速度等の点から不適当である。

【0010】このような化合物のなかでも、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物は好ましいものであり、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。特に好ましいものは、1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及びウレタン(メタ)アクリレートである。

【0011】1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するポリエステル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳香族多価アルコール及び、該多価アルコールのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物とアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化反応物、及び水酸基含有ポリエステルとアクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。

【0012】ここで使用する1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳香族多価アルコール及び、該多価アルコールのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物とは、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール等の多価アルコール及び、そのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物である。

【0013】水酸基含有ポリエステルとは、1種又は2種以上の多価アルコール及びそのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物と、1種又は2種以上の多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、例えば1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトールが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。

【0014】特に好ましいポリエステル(メタ)アクリレートを例示すると、グリセリントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加

リメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロ
 ビレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メ
 タ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリメチロ
 ールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリス
 リトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド
 付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、
 プロビレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メ
 タ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリ
 スリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリ
 トールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド
 付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、
 プロビレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ
 (メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタ
 エリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリ
 スリトールモノエトキシレートトリ(メタ)アクリレ
 ート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノ
 エトキシレートトリ(メタ)アクリレート、プロビレン
 オキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレ
 ートトリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加
 ペンタエリスリトールモノエトキシレートトリ(メタ)
 アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)
 アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリス
 リトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロビレン
 オキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)
 アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリス
 リトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス
 リトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレン
 オキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)
 アクリレート、プロビレンオキシド付加ジペンタエ
 リスリトールペンタ(メタ)アクリレート、 ϵ -カ
 プロラクトン付加ジペンタエリスリトールペンタ(メ
 タ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノラウ
 リレートペンタ(メタ)アクリレート、エチレン
 オキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウ
 リレートペンタ(メタ)アクリレート、 ϵ -カ
 プロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノラウ
 リレートペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエ
 リスリトールモノメタアクリレートペンタアクリ
 レート、ジペンタエリスリトールテトラメタアクリ
 レート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリ
 レートモノアクリレート、1, 6-ヘキサジオールと
 トリメリット酸とをモル比3:1でエステル化反応す
 る事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モ
 ルと(メタ)アクリル酸3モルとの反応によって得
 られる3官能(メタ)アクリレート、トリメチロ
 ールプロパンとアジピン酸とをモル比2:1で
 エステル化反応する事によって得られた水酸基
 含有ポリエステル1モルと(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリル酸4モルとの反応によって得られる4官能
 (メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールと
 テレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反
 応する事によって得られた水酸基含有ポリ
 エステル1モルと(メタ)アクリル酸6モ
 ルとの反応によって得られる6官能(メタ)
 アクリレート、ジペンタエリスリトールと
 テレフタル酸とをモル比2:1でエステル
 化反応する事によって得られた水酸基含
 有ポリエステル1モルと(メタ)アクリ
 ル酸10モルとの反応によって得られる
 10官能(メタ)アクリレート、トリメ
 チロールプロパンとテレフタル酸と
 ポリエチレングリコール(分子量400)
 とをモル比2:2:1でエステル化反
 応する事によって得られた水酸基含
 有ポリエステル1モルと(メタ)アクリ
 ル酸4モルとの反応によって得られる
 4官能(メタ)アクリレート、ペンタ
 エリスリトールとアジピン酸とポリ
 プロピレングリコール(分子量600)
 とをモル比2:2:1でエステル化反
 応する事によって得られた水酸基含
 有ポリエステル1モルと(メタ)アクリ
 ル酸6モルとの反応によって得られ
 る6官能(メタ)アクリレートが挙げら
 れる。

【0015】1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素
 二重結合を3個以上有するエポキシ(メタ)アクリ
 レートで好ましいものは、3官能以上の芳香族エ
 ポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エ
 ポキシ樹脂等と(メタ)アクリル酸とを反応さ
 せて得られる(メタ)アクリレート、2官能
 以上の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ
 樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等と多塩基酸と(メ
 タ)アクリル酸とを反応させて得られる(メ
 タ)アクリレート、及び2官能以上の芳香族
 エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族
 エポキシ樹脂等とフェノール類と(メタ)ア
 クリル酸とを反応させて得られる(メタ)ア
 クリレートである。これらのエポキシ(メタ)
 アクリレートのうち特に好ましいものは、ノ
 ボラックタイプエポキシ樹脂の(メタ)ア
 クリレート、及び1分子中に少なくとも3
 個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳
 香族多価アルコール及び、該多価アルコー
 ルのアルキレンオキシド付加物または ϵ -
 カプロラクトン付加物のグリシジルエー
 テルと、アクリル酸またはメタクリル酸
 との反応物である。これらのエポキシ(メ
 タ)アクリレートは、分子内の全てのエ
 ポキシ基を(メタ)アクリル化しても、
 あるいは一部エポキシ基が残っていても
 良い。

【0016】好ましいエポキシ(メタ)アクリ
 レートを例示すると、フェノールノボラ
 ックエポキシ樹脂の(メタ)アクリレ
 ート、 α -クレゾールノボラックエ
 ポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、
 トリメチロールプロパントリグリシ
 ジルエーテルの(メタ)アクリレ
 ート、ペンタエリスリトールテトラ
 グリシジルエーテルの(メタ)ア
 クリレート、ジペンタエリスリ
 トールヘキサグリシジルエー
 テルのヘキサ(メタ)アクリレ
 ート、ペンタエリスリトールテ
 ラグリシジルエーテルのトリ

7

(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテルのペンタ(メタ) アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルのテトラ(メタ) アクリレート、フェノールノボラックエポキシ樹脂とアジピン酸と(メタ) アクリル酸との反応物、 α -クレゾールノボラックエポキシ樹脂とテレフタル酸と(メタ) アクリル酸との反応物、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメリット酸と(メタ) アクリル酸との反応物、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルとヒドロキノンと(メタ) アクリル酸との反応物、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテルと p -ノニルフェノールと(メタ) アクリル酸との反応物が挙げられる。

【0017】1分子中にラジカル重合可能な炭素-炭素重結合を3個以上有するウレタン(メタ) アクリレートとして好ましいものは、1種又は2種以上の水酸基含有ポリエステルや、水酸基含有ポリエーテル、ポリビニルアルコール等の分子中に水酸基を含有する物質と、水酸基含有アクリル酸エステルと、イソシアネート類とを反応させて得られる多価ウレタン(メタ) アクリレートや、水酸基含有アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られるアクリレートである。

【0018】ここで使用する水酸基含有ポリエステルは、前記ポリエステル(メタ) アクリレートに使用するものと同様のものを使用できる。

【0019】水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキシド及び/または ϵ -カプロラクトンを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前記水酸基含有ポリエステルに使用できるものと同じものである。

【0020】水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルとして好ましいものは、多価アルコール及びそのアルキレンオキシド付加物または ϵ -カプロラクトン付加物と、アクリル酸またはメタアクリル酸とのエステル化反応物であり、多価アルコール中の水酸基の当量が(メタ) アクリル酸の当量に比較して少なくとも1以上過剰でなければならない。使用する多価アルコールとしては、上記水酸基含有ポリエステルの場合と同じものを使用できる。

【0021】好ましい水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルは、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加グリセリンジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリンジ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加グリセリンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、 ϵ -

8

カプロラクトン付加トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジメタアクリレートトリアクリレート、ジペンタエリスリトールモノメタアクリレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタアクリレートモノアクリレートが挙げられる。

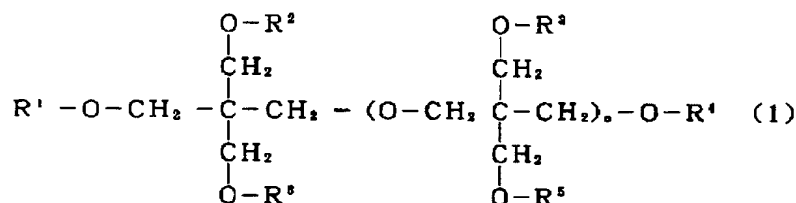
【0022】イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基を持つ化合物ならば使用可能であるが、トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の2価のイソシアネート類およびそれらの2量体または3量体が好ましい。好ましいウレタン(メタ) アクリレートを例示すると、ポリビニルアルコールとトリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応して得られるウレタンアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとトリレンジイソシアネートとをモル比2:1でウレタン化反応する事によって得られる6官能ウレタンアクリレート、1, 6-ヘキサジオ

ールとトリメリット酸とをモル比3:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとトリレンジイソシアネート3モルと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート3モルとの反応によって得られる3官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとアジピン酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとヘキサメチレンジイソシアネート4モルと1-メチル-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、
 10 ペンタエリスリトールとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとイソホロンジイソシアネート6モルとグリセリンジ(メタ)アクリレート6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10モルとエチレンオキシド付加グリセリンジ(メタ)アクリレート10モルとの反応によって得られる1
 20 0官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとテレフタル酸とポリエチレングリコール(分子量400)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと水添トリレンジイソシアネート4モルとプロピレンオキシド付加グリセリンジ(メタ)アクリレート4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとアジピン酸とポリプロピレングリコール(分子量600)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート6モルとε-カプロラクトン付加グリセリンジ(メタ)アクリレート6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド5モル付加1,3-ブタンジオールと2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド10モル付加1,4-ブタンジオールとキシリレンジイソシアネートとエチレンオキサイド付加トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド5モル付加1,6-ヘキサジオールとトリレンジイソシアネートの2量体とプロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド10モル付加ネオペンチルグリコールとトリレンジイソシアネートの3量体とε-カプロラクトン付加トリメチロールブ
 50

ロパンジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:4で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(分子量400)とイソホロンジイソシアネートの2量体とペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量600)とイソホロンジイソシアネートの3量体とエチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとをモル比1:2:4で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン5モル付加トリメチロールプロパンと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの2量体とプロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとをモル比1:3:3で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加グリセリンと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの3量体とε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとをモル比1:3:6で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加ペンタエリスリトールと水添トリレンジイソシアネートの2量体とペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとをモル比1:3:3で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加ジペンタエリスリトールと水添トリレンジイソシアネートの3量体とエチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとをモル比1:6:12で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコールとイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、トリレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートとε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートとジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとエチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、水添トリレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、水添4,4'-ジフェニル

11

メタンジイソシアネートとε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、リジンジイソシアネートメチルエステルとジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとエチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、キシレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、トリレンジイソシアネートの2量体とε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ(メタ)アクリレートとをモル比1:2で反応して*



【0025】〔式中、R¹～R⁶は、水素原子、-CO-CH=CH₂、-CO-R⁷(但し、R⁷は炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基)、-(CO-(CH₂)_k)_m、-CO-CH=CH₂(但し、k、mは1～5の整数)、から選択される基で、少なくとも3個は-CO-CH=CH₂、nは0～5の整数である。R¹～R⁶は同一でも異なってもよく、nが2以上の場合、R⁴、R⁵は各々独立で、同一でも異なってもよい。〕

一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート、ε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールジヒドロキシテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールトリヒドロキシトリアクリレート、ジペンタエリスリトールモノエトキシレートモノヒドロキシテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジエトキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジヒドロキシテトラアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールトリヒドロキシトリアクリレート、ε-カブ

12

*得られるウレタン(メタ)アクリレート、トリレンジイソシアネートの3量体とジペンタエリスリトールジメタアクリレートトリアクリレートとをモル比1:3で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートの2量体とジペンタエリスリトールモノメタアクリレートテトラアクリレートとをモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートの3量体とジペンタエリスリトールテトラメタアクリレートモノアクリレートとをモル比1:3で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0023】これら(A)成分として用いられる上記の化合物の中でも、特に下記の一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0024】

【化3】

ロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノエトキシレートモノヒドロキシテトラアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジエトキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノエトキシレートペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールジエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートテトラアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノエトキシレートペンタアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジエトキシレートテトラアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートテトラアクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートテトラアクリレートが挙げられる。

【0026】本発明の1分子内にエポキシ基を1～5個含有するカチオン重合性化合物(B)とは、感光性カチオン重合開始剤の存在下、活性エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するエポキシ基を有するカチオン重合性化合物のことである。エポキシ基が6つ以上の

化合物では、実用的ではなく、また樹脂の物性の面から
も不適當である。

【0027】かかるカチオン重合性化合物としては、①
脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエー
テル又は、シクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合
物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化
する事によって得られるシクロヘキセンオキサイド、又
はシクロペンテンオキサイド含有化合物のような脂環族
エポキシ樹脂、②脂肪族あるいは芳香族1価アルコー
ル、フェノール類又はそれらのアルキレンオキサイド付
加体、カプロラクトン付加体等の誘導体と、エピクロル
ヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテ
ル、あるいは分子内に1個のシクロヘキセン、シクロペ
ンテン環を含有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適
当な酸化剤でエポキシ化する事によって得られるモノシ
クロヘキセンオキサイド、又はモノシクロペンテンオキ
サイド含有化合物のようなモノ脂環族エポキシ樹脂、及
び脂肪族長鎖一塩基酸のモノグリシジルエステル、③分
子内にシクロヘキセン環及びアルキレン基を含有する化
合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ
化する等の方法によって得られる化合物、④脂肪族多価
アルコール、又はそのアルキレンオキサイド付加物のポ
リグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリ
シジルエステル、グリシジリアクリレートやグリシジル
メタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどの脂肪
族エポキシ樹脂、⑤ビスフェノールA、ビスフェノール
Fや水添ビスフェノールA等のビスフェノール類、又は
それらのアルキレンオキサイド付加体、カプロラクトン
付加体等の誘導体と、エピクロルヒドリンとの反応によ
って製造されるグリシジルエーテル、及びノボラックエ
ポキシ樹脂等でありビスフェノール類から誘導されるグ
リシジルエーテル型エポキシ樹脂、⑥植物油等のエポキ
シ化物等が挙げられる。

【0028】①の脂環族エポキシ樹脂を例示すれば、
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-
エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,
4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-
エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス
(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペー
ト、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキ
シル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカル
ボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロ
ヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エ
チレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキ
シルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシ
シクロヘキサンカルボキシレート)等が挙げられる。

【0029】②のモノ脂環族エポキシ樹脂および脂肪族
長鎖一塩基酸のモノグリシジルエステルを例示すれば、
炭素数12~13モノアルコールのグリシジルエーテ
ル、イソプロピルアルコールのモノグリシジルエーテ

ル、ドデカノールのモノグリシジルエーテル、フェノー
ルのモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モ
ル付加フェノールモノグリシジルエーテル、エチレンオ
キサイド4モル付加フェノールモノグリシジルエーテ
ル、ε-カプロラクト2モル付加フェノールモノグリシ
ジルエーテル、ε-カプロラクト4モル付加フェノール
モノグリシジルエーテル、ノニルフェノールのモノグリ
シジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加ノニル
フェノールモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイ
ド4モル付加ノニルフェノールモノグリシジルエーテ
ル、ε-カプロラクト2モル付加ノニルフェノールモノ
グリシジルエーテル、ε-カプロラクト4モル付加ノニ
ルフェノールモノグリシジルエーテル、2-エチルヘキ
シルカルビトールモノグリシジルエーテル、ビニルシク
ロヘキセンモノオキサイド、4-ビニルエポキシシクロ
ヘキサン、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、
エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシ
ル、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルや
フェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこれら
にアルキレンオキサイドを付加する事により得られるポ
リエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級
脂肪酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

【0030】③の例としては、ビニルシクロヘキセンジ
オキサイド、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジグリシジ
ルエステル、グリシジル-3, 4-エポキシシクロヘキサ
ンカルボキシレート等が挙げられる。

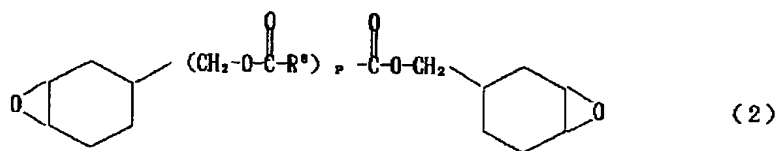
【0031】④の脂肪族エポキシ樹脂を例示すれば、
1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,
6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセ
リンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパ
ンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール
のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールの
ジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレ
ングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに
1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加する事
によって得られるポリエーテルポリオール型のポリグリ
シジルエーテル、脂肪族長鎖2塩基酸のジグリシジルエ
ステル等が挙げられる。

【0032】⑤のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を
例示すれば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、
ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェ
ノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールF
ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド1モル付加
ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレンオキ
サイド2モル付加ビスフェノールAジグリシジルエーテ
ル、プロピレンオキサイド4モル付加ビスフェノールA
ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加
ビスフェノールFジグリシジルエーテル、プロピレンオ
キサイド4モル付加ビスフェノールFジグリシジルエー
テル、エチレンオキサイド2モル付加水添ビスフェノー

15

ルAジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド4モル付加水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド4モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ε-カプロラクトン2モル付加水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ε-カプロラクトン2モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ε-カプロラクトン2モル付加水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ε-カプロラクトン2モル付加水添ビスフェノールFジグリシジ 10

ルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、オル*



【0036】(式中、Pは0または1の整数、R⁸は炭素数1~15の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪族基である。)

【0037】一般式(2)で表される化合物の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジバートが挙げられる。

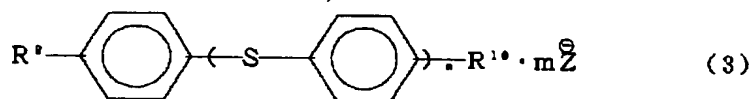
【0038】ここで挙げたエポキシ基を有するカチオン重合性化合物以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物などエポキシ樹脂以外のカチオン重合性有機物質を使用することができる。かかる化合物を例示すると、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキシセタン、3, 3-ジクロロメチルオキシセタンなどのオキシセタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキサラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, ※

※3, 6-トリオキサシクロオクタンのような環状アセタール化合物、β-プロピオラクトン、ε-カプロラクトンのような環状ラクトン化合物、エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンのようなチラン化合物、1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物、エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテルのようなビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物、ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体等が挙げられる。

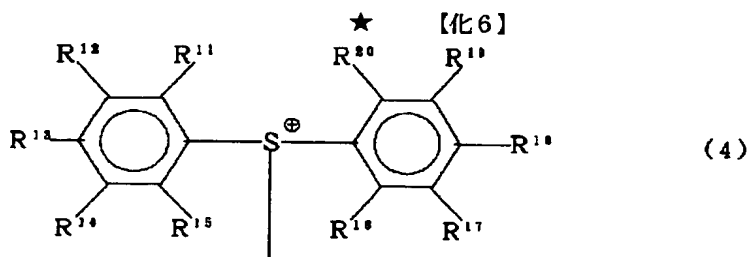
【0039】本発明の感光性カチオン重合開始剤(C)とは、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させる事が可能な化合物のことである。好ましいものとしては、一般式(3)で表される。

【0040】

【化5】



【0041】但し、式中R⁹は、下記一般式(4)で表されるスルホニオ基 ★【0042】



【0043】であり、R¹¹~R²⁰は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、水素原子

17

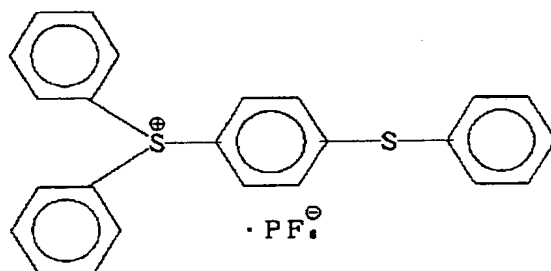
18

が水酸基で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ の脂肪族基、 $-OCH_2-CH_2-O-$ で表される基を含む $C_3 \sim C_{19}$ の脂肪族基、 $C_6 \sim C_{18}$ の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基、又はチオフェニル基のいずれかから選択され、 $R^{11} \sim R^{20}$ のうち少なくとも5つ以上が水素原子である。 R^{10} は上記一般式(4)で表される基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{18}$ の脂肪族基、 $C_6 \sim C_{18}$ の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基、又はチオフェニル基であり、 $n=1 \sim 3$ 、 $m=1 \sim 2$ なる数である。 Z は、 MQ_L または $MQ_{L-1}OH$ で示され、 M はB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coのいずれかである。 Q はハロゲン原子であり、 L は4~6の整数である。一般*

*式(3)で表される感光性カチオン重合開始剤(C)の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

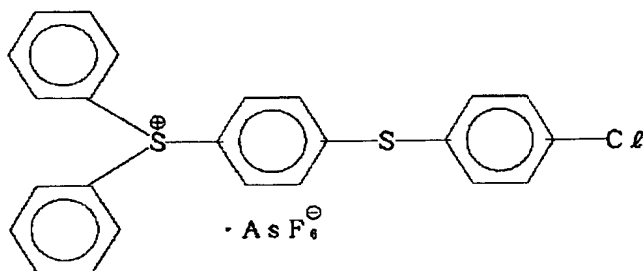
【0044】

【化7】



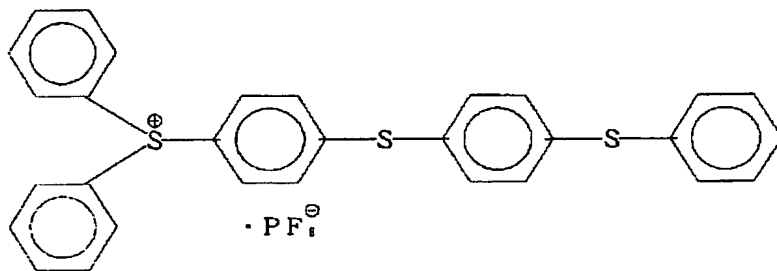
【0045】

【化8】



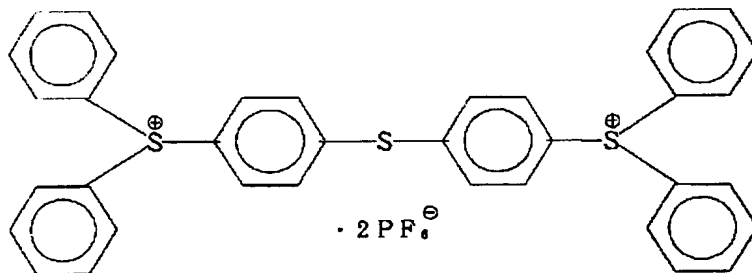
【0046】

※ ※ 【化9】



【0047】

★ ★ 【化10】



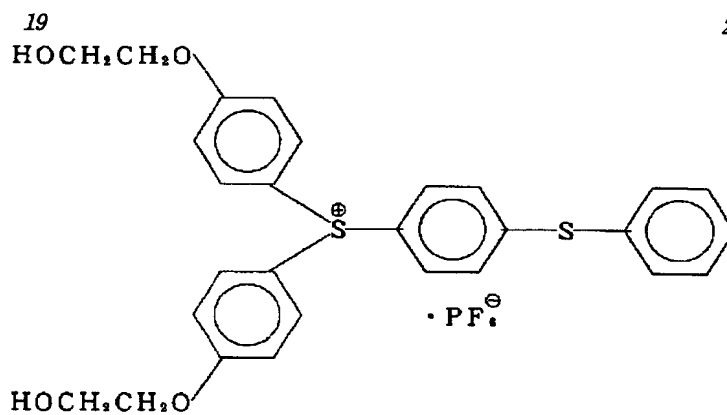
【0048】

【化11】

(11)

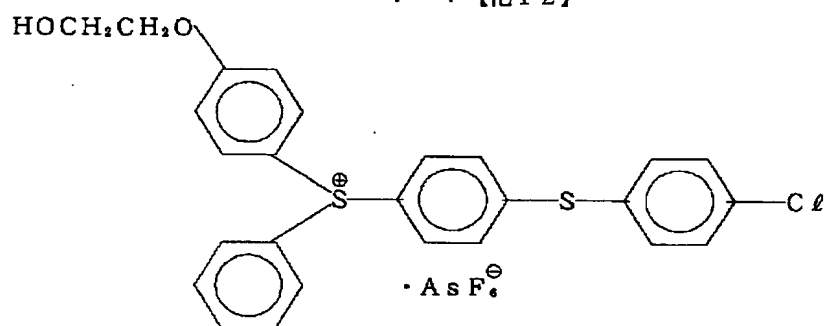
特開平8-73771

20



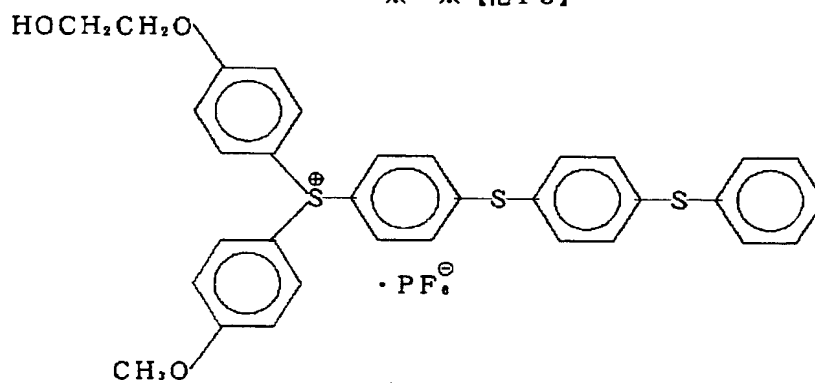
【0049】

* * 【化12】



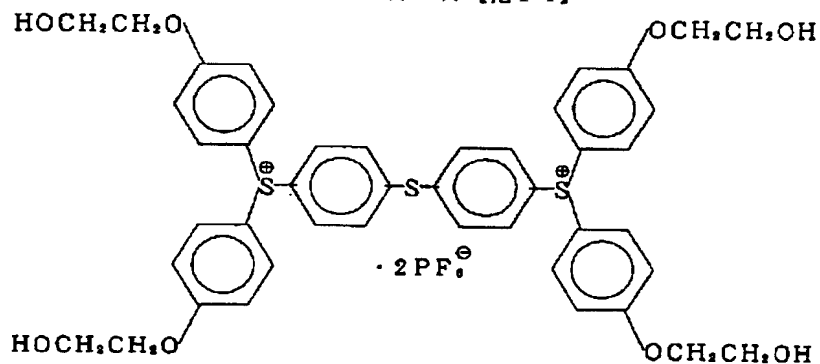
【0050】

※ ※ 【化13】



【0051】

★ ★ 【化14】

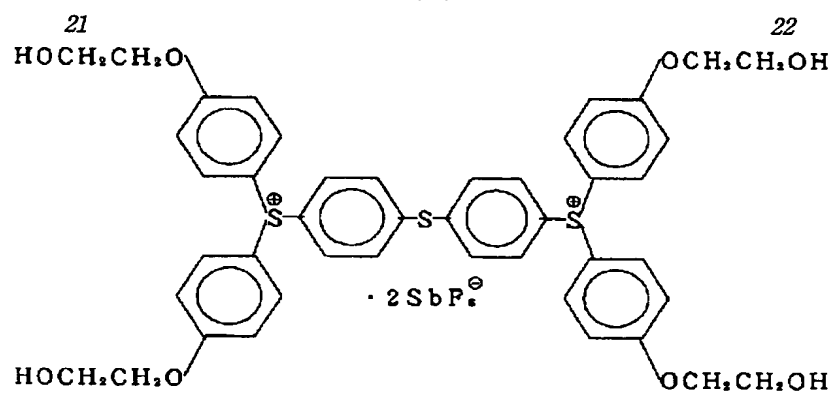


【0052】

【化15】

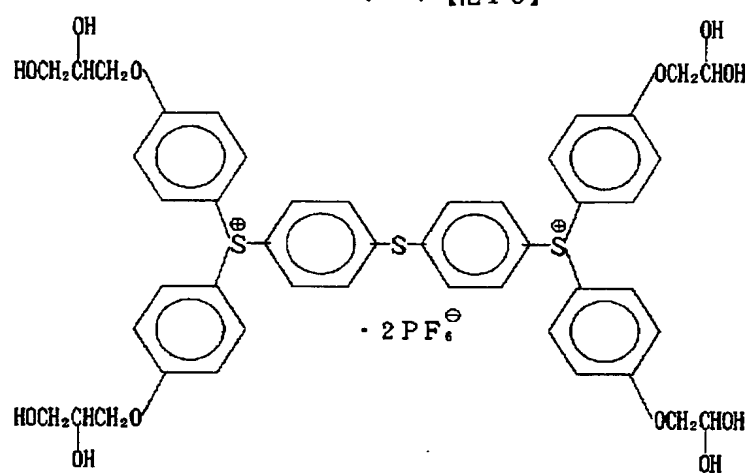
(12)

特開平 8-73771



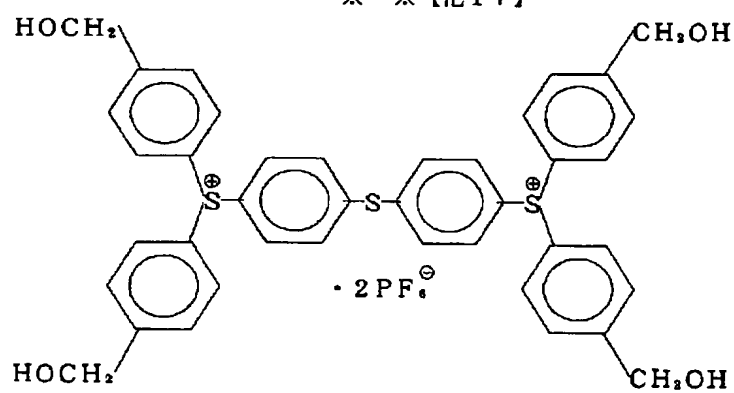
【0053】

* * 【化16】



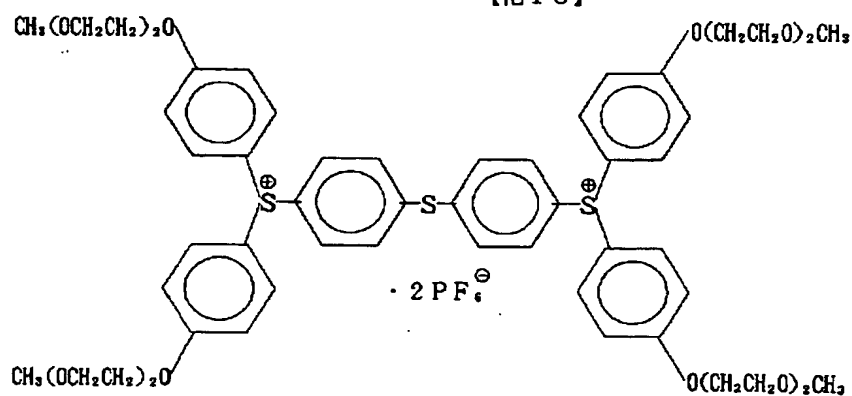
【0054】

※ ※ 【化17】



【0055】

【化18】



【0056】本発明の感光性カチオン重合開始剤は、望ましい置換基を有する出発原料を用い、公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法、相当する置換または非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後置換基を変換、導入する方法等の方法により合成することができる。具体的には、特開昭61-190524や特開昭56-55420等々に示される方法によって得ることができる。

【0057】また、感光性カチオン重合開始剤としては、一般式(3)以外のエネルギー線感受性カチオン重合開始剤、例えばアルミニウム錯体、鉄アレーン錯体等

【0058】これらの感光性カチオン重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用する事ができる。

【0059】芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤(D)とは、活性エネルギー線照射によりラジカル重合を開始させる物質を放出する事が可能な化合物のことであり、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。

【0060】アセトフェノン系化合物としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert.-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert.-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。

【0061】ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

【0062】ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

【0063】ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0064】このような芳香族ケトン類からなる感光性

ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。

【0065】これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用する事ができる。

【0066】本発明の1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するラジカル重合性化合物および1分子内にエポキシ基を1~5個含有するカチオン重合性化合物は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用する事ができる。

【0067】本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(A)成分と(B)成分の混合割合は、重量比で95/5~60/40でなければならない。好ましくは重量比で90/10~65/35の範囲であり、特に好ましくは重量比で85/15~70/30の範囲である。(A)成分、(B)成分をそれぞれ2種以上の化合物を併用する場合は、各々の化合物の合計量の比が、上記の様な範囲でなければならない。(A)成分と(B)成分の混合物において、(A)成分の含有量が95重量%より大きい場合は、体積収縮が非常に大きくなりカーラ度度が30%以上となり、また(A)成分が60重量%より小さい場合は、表面硬度が十分でなく、ハードコート組成物としては不十分な物性のものとなる。

【0068】さらに、本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(A)成分のうち、50重量%以上が一般式(1)で表される1種または2種以上の化合物であり、(B)成分のうち、50重量%以上が一般式(2)で表される1種または2種以上の化合物であることが好ましい。一般式(1)および(2)で表される化合物をそれぞれ2種以上併用する場合は、各々の化合物の合計量の比が、上記の様な範囲であることが好ましい。一般式(1)および(2)で表される化合物を必須の構成成分とすることにより、より良質な物性の光硬化性ハードコート組成物が得られる。

【0069】また、本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(C)成分たる感光性カチオン重合開始剤の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~10重量部であり、好ましくは0.3~8重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。同じく、(D)成分たる感光性ラジカル重合開始剤の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.5~20重量部であり、好ましくは1.0~15重量部、さらに好ましくは3.0~10重量部の範囲である。感光性カチオン重合開始剤および感光性ラジカル重合開始剤をそれぞれ2種以上併用する場合は、各々の合計量の比が、上記の様な範囲であることが好ましい。(C)成分および(D)成分の含有量を上記の範囲にて用いた場合は、より良質な物性の光硬化性ハードコート組成物が得られる。

【0070】また、本発明の光硬化性ハードコート組成物において用いられる(A)成分は、(A)成分のみで硬化させた場合、その硬化物の表面硬度が4H以上で、かつ、重合反応による体積収縮が5%以上であることが好ましい。同様に、本発明の光硬化性ハードコート組成物において用いられる(B)成分は、(B)成分のみで硬化させた場合、その硬化物の表面硬度が4H未満で、かつ、重合反応による体積収縮が5%未満であることが好ましい。

【0071】上記の条件を満たす成分(A)、(B)を必須の構成成分とする光硬化性ハードコート組成物は、100 μ のプラスチックフィルムに塗工処理した場合、表面硬度が4H以上でカール度30%以下で、塗布膜厚3 μ の硬化速度が塗布膜厚10 μ の硬化速度の1/2以上であり、10~50 μ 厚に塗工処理した場合に塗膜の割れが生じない、といった物性を有する優れた光硬化性ハードコート組成物である。

【0072】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて熱感受性カチオン重合開始剤、着色剤(顔料、染料等)、各種樹脂添加剤(消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤等)、充填剤(シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等)、改質用樹脂などを適量配合して使用することができる。熱感受性カチオン重合開始剤としては、例えば、特開昭57-49613号公報、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

【0073】本発明の光硬化性ハードコート組成物の粘度としては、好ましくは25℃で4000cps以下、更に好ましくは2000cps以下のものである。粘度が25℃で4000cpsを超えると塗布性が悪くなる。表面張力としては好ましくは25℃で40dyne/cm以下、さらに好ましくは30dyne/cm以下のものである。表面張力が25℃で40dyne/cmを超えると塗布性と表面硬度が悪くなる。硬化収縮率としては、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下のものである。硬化収縮率が5%を超えるとカール度が30%を超える。

【0074】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、MEK、アセトン、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、キシレン、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶剤で希釈する事もできる。

【0075】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、紫外線、電子線、X線、放射線、あるいは高周波等を照射する事によって硬化するものである。これらのうちでも1800~5000Åの波長を有する紫外線が好ましく、その光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ、メタルハライドランプ等が使用できる。特に好まし

い光源としては水銀ランプ及びメタルハライドランプである。

【0076】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、硬化時に該樹脂組成物を30~100℃程度に加熱することにより、架橋硬化反応を効果的に促進することもできるし、紫外線を照射後に40~100℃の温度に加熱処理または水銀ランプなどでUV照射処理をすることで、更に良好な特性を得る事ができる。

【0077】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、シート状、フィルム状、ロッド状および各種射出成型品等に塗工処理して使用できる。被塗布物の材質としては、PET、アクリル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、AS、ABS、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアリレート、TAC、セルロースアセテートブチレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、アモルファスポリオレフィン、エポキシ樹脂が挙げられる。本発明の塗布方法としては、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布、浸漬塗布等が挙げられる。本発明は、被塗布物にそのまま塗工することもできるし、被塗布物を洗浄、エッチング、コロナ放電処理、活性エネルギー線処理、染色、印刷等の前処理を施した後に塗工する事も可能である。本発明の具体的な用途としては、例えばパソコン用材料(ペン入力パソコン、タッチパネル、ディスプレイカバー)、家電製品(テレビ、ラジカセ、ステレオ、コンピュータゲーム機のケースやディスプレイ等)、自動車用材料(ヘッドライト、グレージング、計器類のカバー)、光ディスク、光学用レンズ(カメラ、ビデオカメラ、虫メガネ)、メガネレンズ(矯正用、サングラス、ファッショングラス)、スポーツ用品(スキー板、テニスラケット)、有機板ガラス、看板、交通標識、ネームプレート、装飾用ケース、時計用レンズ、化粧品容器、住宅部材、転写箔、転写フィルム、ドライフィルムレジスト、反射鏡等が挙げられる。

【0078】本発明は、上記合成樹脂材料以外(例えばアルミニウム等)に適用してもかまわない。例えば自動車のアルミホイールにも適用できる。

【0079】

【実施例】実施例によって本発明の代表的な例について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制約されるものではない。

【0080】単独硬化物の物性

(A)成分の単独硬化物の物性を表1に、(B)成分の単独硬化物の物性を表2に、2官能以下のアクリレート単独硬化物の物性を表3に示す。

【0081】

【表1】

成分 A	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)	3	7.0	4 H
ペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETA)	4	7.5	5 H
ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート (DPPA)	5	8.0	5 H
ε-カプロラクトン 付加 DPPA	5	6.5	4 H
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)	6	10.0	6 H
プロピレノキシド 付加 DPHA	6	8.0	4 H
ε-カプロラクトン 付加 DPHA	6	7.5	4 H
ジペンタエリスリトールジエトキシレートモノヒドロキシトリアクリレート	3	6.5	4 H
フェノールノボラックエポキシアクリレート	4	7.0	5 H
ソルビトールテトラグリシジルエーテルのアクリレート	4	8.0	5 H
ウレタンアクリレート 1	6	8.0	6 H
ウレタンアクリレート 2 *1	10	12.0	8 H

*1: ウレタンアクリレートの官能基数は平均値。
(成分 A: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン = 100:4)

【0082】

* * 【表2】

成分 B	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
エポキシ樹脂 1	2	3.0	2 H
エポキシ樹脂 2	2	2.5	H
ビスフェノール A ジグリシジルエーテル	2	2.0	2 H
フェノールノボラックエポキシ樹脂 *2	4	3.5	2 H
トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル	3	3.0	2 H

*2: フェノールノボラックエポキシ樹脂の官能基数は平均値。
(成分 B: カチオン開始剤 1 = 100:4)

【0083】

※ ※ 【表3】

2官能以下のアクリレート	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
ビスフェノール A ジグリシジルエーテル の ジアクリレート	2	5.5	2 H
ジペンタエリスリトールテトラヒドロキシジアクリレート	2	4.5	H
トリメチロールプロパンモノヒドロキシジアクリレート	2	5.0	2 H
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	2	4.0	H

(2官能以下のアクリレート: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン = 100:4)

【0084】実施例及び比較例

成分 (A) ~ (D) を、この順番でビーカーに精秤し、
攪拌機を用いて10分間攪拌し、実施例のサンプル 1 ~ 24
を得た。また、同様にして比較例のサンプル 1 ~ 12を得

た。各サンプルの配合は表 4 ~ 6 に示した。更に、以下
に示す測定方法による測定項目の結果を表 4 ~ 6 に示
す。

【0085】測定方法

①粘度：J I S K 1557に準拠し、E型粘度計で測定した。

②表面張力：平衡式エレクトロ表面張力計（協和科学製）を用いて25℃にて測定した。

③硬化収縮率：液状の比重（ d_l ）と、硬化物の比重（ d_s ）を測定し、下記式にて硬化収縮率を算出した。

【0086】

【数1】

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = \frac{d_s - d_l}{d_s} \times 100$$

【0087】④紫外線照射条件：高圧水銀灯（入力80w/cm）1灯をコンベアーの走行方向に直角に設置した硬化試験用装置（ランプとコンベアー間の距離10cm）で硬化した。

⑤表面硬度：J I S K 5400に準拠し、鉛筆硬度を測定した。

⑥カール度：横×縦×厚さ=60mm×100mm×100μのP

ETフィルムに、本発明の組成物及び比較例の組成物を厚さ5μにリパースロールコーターにて塗布し、UV照射して試験片を作成した。硬化前の試験片は平面であるが、硬化後の試験片は硬化収縮のために図1のように変形する。hを測定し、カール度とした。

⑦硬化速度比：⑥と同様のフィルムに3μ、10μに塗布し、それぞれタックフリーとなる最大のライン速度を測定し硬化速度とした。硬化速度比は下式にて計算した。

$$10 \text{ 硬化速度比} = \text{膜厚} 3 \mu \text{ の硬化速度} / \text{膜厚} 10 \mu \text{ の硬化速度}$$

⑧割れ：⑥と同様のフィルムに、本発明の組成物及び比較例の組成物を厚さ50μに塗布しUV照射して試験片を作成した。目視で割れの有無を判定した。

【0088】

【表4】

31

32

成分	サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	トリメチロ-ルポロリブアクリレート(TMPTA)	70										70	
	ペンタエリスリトールヘキサアクリレート(PETA)		70										70
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)			70									
	カピレンオキシド 付加 DPHA				70								
	ϵ -カポラクトン 付加 DPHA					70							
	フェノール/ポリアクリレート						70						
	ポリビニルピリジンジエーテルのアクリレート							70					
	ウレタンアクリレート 1								70				
	ウレタンアクリレート 2									70			
	ペンタエリスリトール/ビニルピリジンアクリレート(DPPA)										70		
B	エポキシ樹脂 1	30	30	30	30								
	エポキシ樹脂 2					30	30	30	30				
	ビスフェノール A ジグリシジルエーテル									30	30		
	フェノール/ポリアクリレート樹脂											30	
	トリメチロ-ルポロリブジグリシジルエーテル												30
C	カチオン開始剤 1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
D	1-ヒドロキシシクロヘキシルエーテル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	硬化収縮率 (%)	3.0	3.6	4.0	3.0	3.0	3.0	3.8	4.2	4.0	4.0	4.0	4.6
	表面張力 (dyn/cm)	35	34	29	30	31	25	28	28	25	27	27	33
	粘度 (cps, 25℃)	115	745	2495	2145	1810	4000	2860	2860	4000	3200	3370	760
	表面硬度	4H	5H	6H	5H	4H	4H	5H	6H	6H	6H	5H	5H
	カール度 (%)	15	18	20	15	15	15	19	21	20	20	20	23
	硬化速度比	0.85	0.90	0.75	0.80	0.65	0.75	0.95	0.88	0.85	0.90	0.88	0.93
	割れ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0089】

【表5】

成分	サンプルNo.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	ε-カプロラクトン 付加 DPPA	70											
	ジベンタエリスリトールジエトシレートモノクロキソリチアクリレート		70										
	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)			47.5				35	35	35	35		
	ジベンタエリスリトールモノクロキソベンタアクリレート(DPPA)			47.5	60			35	35	35	35		
	ソルビトールジラリシカルエーテルのアクリレート					60							
	クレタンアクリレート 1						95						
	トリメチロ-ε-プロパンチアクリレート(TMPA)											70	70
B	エポキシ樹脂 1			5	20			30	30	30	30	30	30
	エポキシ樹脂 2					40	5						
	ビスフェノール A ジラリシカルエーテル	30	30		20								
C	カチオン開始剤 1	4	4	4	4	10	0.1						
	カチオン開始剤 2							4				2	4
	カチオン開始剤 3								4				
	カチオン開始剤 4									4			
	カチオン開始剤 5										4	2	
D	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン	4	4	4	4	0.5	20					4	2
	ベンジルジラリシカル							4					
	ベンゾフェノン								4				2
	ベンゾイルイソラリシカル									4			
	2,4-ジエチルチオキソントン										4		
硬化収縮率 (%)		3.4	2.0	2.0	3.0	2.4	4.0	3.4	3.6	2.8	3.4	3.0	3.2
表面張力 (dyn/cm)		27	26	28	29	29	25	30	30	30	30	35	35
粘度 (cps、25℃)		3200	3550	2620	2430	2480	3810	1970	1960	1980	1950	120	110
表面硬度		5H	4H	8H	6H	4H	6H	7H	8H	7H	8H	4H	5H
カール度 (%)		17	10	10	15	12	20	17	18	14	17	15	16
硬化速度比		0.85	0.70	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85	0.90
割れ		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0090】

40 【表6】

35

36

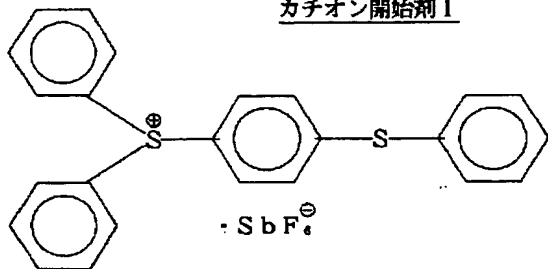
サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)	50							70	98			
ペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート(DPPA)		50								99		
フェノール/ビスラックエポキシアクリレート			50								96	
ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのアクリレート				70								98
ペンタエリスリトールトリヒドロキシアクリレート					70							
トリチロールプロパノモノヒドロキシアクリレート						70						
1,6-ヘキサジオールアクリレート							70					
エポキシ樹脂 1	50			30	30			30	2			2
エポキシ樹脂 2			50			30					4	
ビスフェノール A ジグリシジルエーテル		50					30			1		
カチオン開始剤 1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル	4	4	4	4	4	4	4		4	4	4	4
硬化収縮率 (%)	4.0	3.6	3.0	3.4	3.2	3.0	3.0	2.0	8.0	7.2	6.0	5.5
表面張力 (dyn/cm)	32	25	25	30	35	35	38	30	26	30	30	28
粘度 (cps, 25℃)	1325	4000	4100	7045	3545	270	200	2495	3433	2040	7688	9800
表面硬度	H	H	F	H	H	H	H	HB	6H	6H	5H	5H
カール度 (%)	20	18	15	17	16	15	15	10	100<	100<	100<	100<
硬化速度比	0.85	0.80	0.88	0.90	0.30	0.35	0.25	0.30	0.70	0.80	0.80	0.85
割れ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り

【0091】尚、表4～6における各成分の数値は、重量部を意味する。更に、表1～6におけるカチオン開始剤、エポキシ樹脂、ウレタンアクリレートの化学式を以下に示す。

【0092】

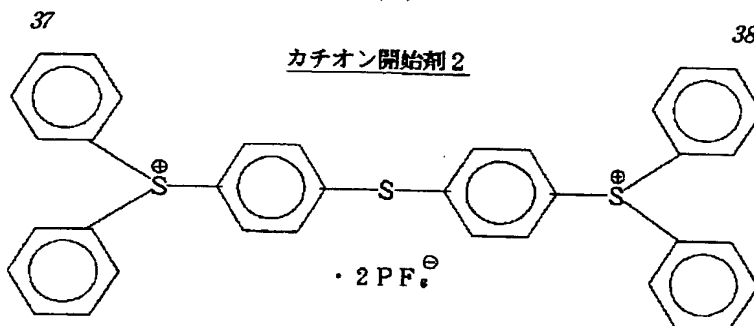
【化19】

カチオン開始剤 1

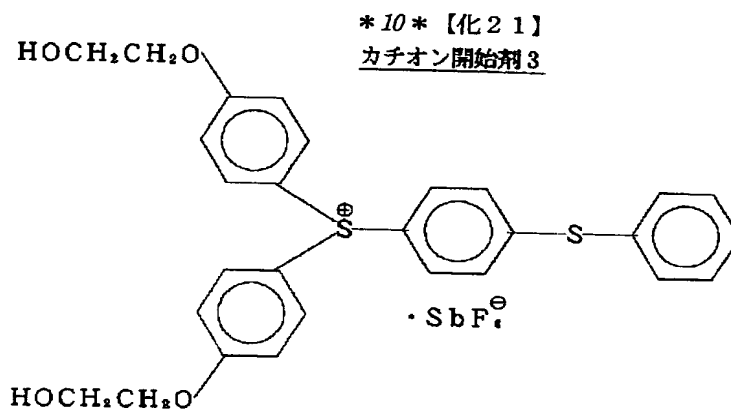


40

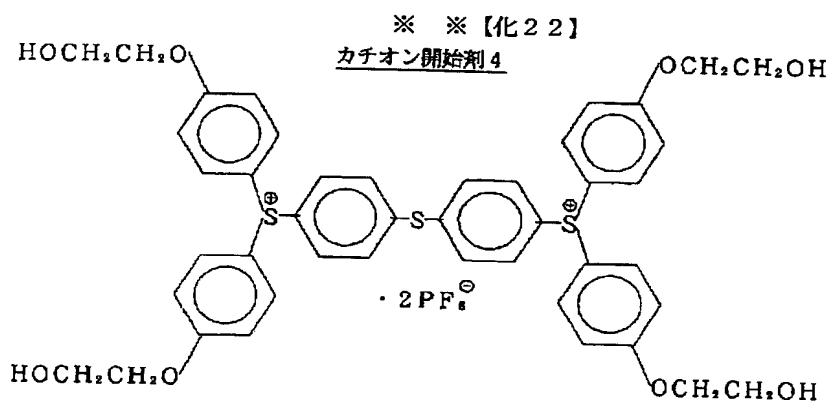
(20)



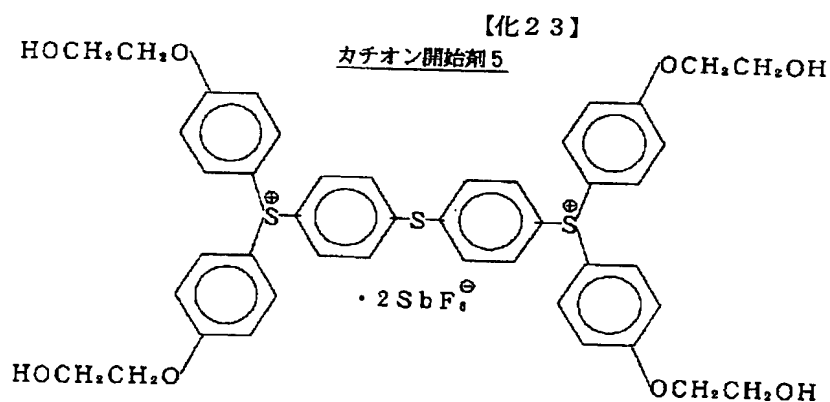
【0094】



【0095】



【0096】



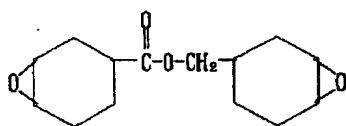
【0097】

【化 2 4】

(21)

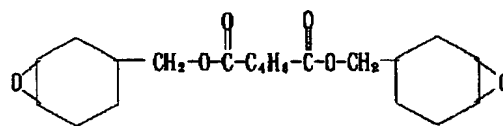
特開平 8-73771

39
エポキシ樹脂 1



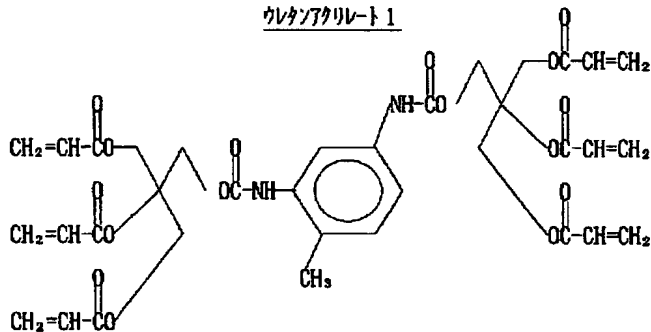
【0098】
【化25】

40
エポキシ樹脂 2



【0099】
【化26】

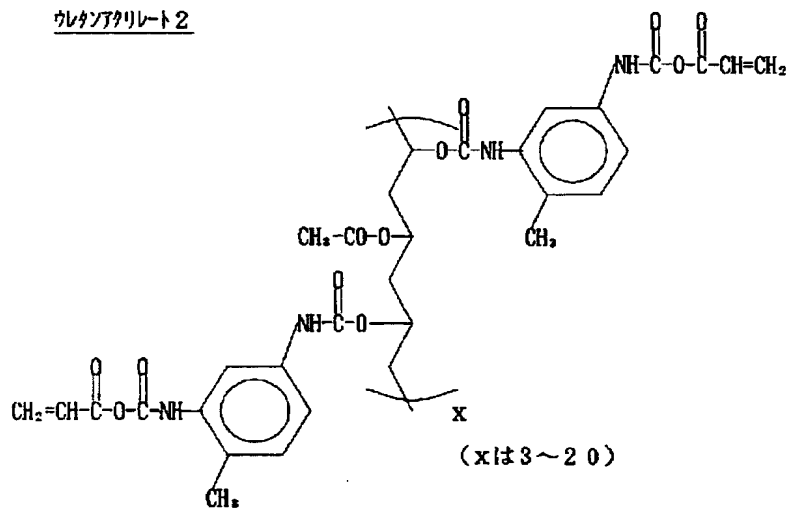
*
ウレタンアクリレート 1



【0100】

※ ※ 【化27】

ウレタンアクリレート 2



【図面の簡単な説明】

【図1】 カール度測定試験における硬化後の変形した試験片の略図である。

【符号の説明】

1 本発明又は比較の組成物
2 PETフィルム

【図1】

